

生活に広く利用されている有機化合物(糖)を用いた 指導および教材開発 (I)

Development of Educational Material (I) Utilizing Widely Used Organic Compound (Carbohydrate)

山口 真 範 神 田 和香子
Masanori YAMAGUCHI Wakako KANDA
(和歌山大学教育学部化学教室)

2017年 8 月 3 日受理

Abstract

糖は我々の生活に密接にかかわっている物質のひとつである。ヒトの脳細胞は単糖のひとつであるグルコースを唯一の栄養源とし、生命活動を維持するためには必須の化合物といえる。小学校理科から高等学校理科において学習される糖を念頭に置き、生徒の理解が深まる指導法および教材開発を行った。

◆はじめに

教材としての糖を振り返ると、まず最初に小学校第 5 学年における植物の発芽・成長においてデンプンとして取り上げられている。¹⁾ 中学校では、動物の体のつくりと働き の項目における消化と吸収で取り上げられている。唾液(アミラーゼ)によるデンプンの分解が解説され、デンプンの分解をベネジクト溶液を用いて検出する方法が挙げられている。²⁾ 次に高等学校では生物の酵素の項目においてデンプンがアミラーゼにより加水分解され、麦芽糖(マルトース)になり、更にマルターゼにより加水分解されることにより、最終的に単糖であるグルコースが生成する事が解説されている。しかしながら、それぞれの化学的性質や構造については一貫してあまり詳しく触れられていない。

高等学校化学の天然高分子化合物の項目において、ようやくグルコースなどの化学構造式や分子中に含まれる官能基についての解説がある。³⁾

小学校から取り上げられている糖であるが、その物性及び検出反応のメカニズムを理解するには、高等学校化学野におけるこの項目を学ぶまで待たねばならない。

◆糖について

・グルコース

私たちの身近にあるグルコースの供給源は、主に緑色植物による光合成であり、光エネルギーにより二酸化炭素と水を結びつけ合成される。化学反応式として表記すると下記ようになる。



グルコースの化学構造式を書き表すと図 1 のようにな

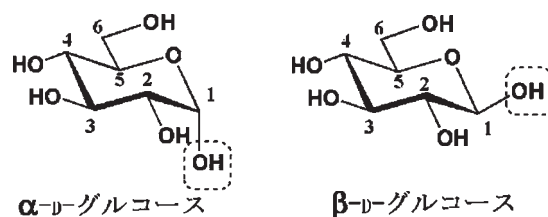


図 1 : グルコースの化学構造式

り、 α 体 β 体の 2 種類の立体異性体がある。またグルコースを水に溶かすと開環し、鎖状構造となり、水中では 3 種類の異性体が平衡状態にある (図 2)。^{4),5)}

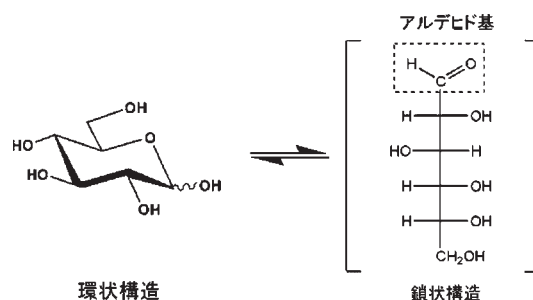


図 2 : 水溶液中でのグルコースの動態

図 2 の構造式に示したようにグルコースは鎖状構造をとった時に、分子中にヒドロキシ基の他にアルデヒド基を有する。

アルデヒド基には還元力があるので、後述する糖の検出反応(フェーリング反応)に関わってくる。糖の検出反応を理解するには、化学の教科書において前出である“官能基を持つ化合物”におけるアルデヒド基の項目を理解しておく必要がある。指導時において適宜、振り返り、もしくは糖の検出反応の予告をすることに

より、より効果的に習得することが可能となる。

・デンプン

デンプンは、前述のグルコースのみからなるホモポリマーであり、セルロースに次ぐバイオマスである。アミロースとアミロペクチンの2種類がある。

アミロースは数千のグルコースが $\alpha(1 \rightarrow 4)$ 結合で連なった直鎖グルカンである(図3)。 $\alpha(1 \rightarrow 4)$ 結合とは、一方のグルコースの1位のOH基がアキシアル配置をとり、他方のグルコースの4位のOH基と脱水縮合した結合である。

米(うるち米)のデンプンの20~25%がアミロースである。

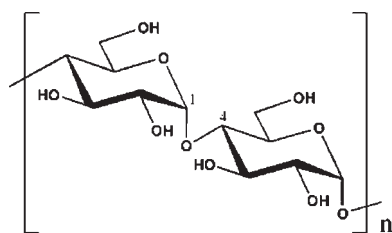


図3：アミロースの化学構造式

これに対しアミロペクチンは $\alpha(1 \rightarrow 4)$ 結合を主体としているが、平均24~30個のグルコース残基ごとに $\alpha(1 \rightarrow 6)$ 結合で枝分かれをする(図4)。

もち米のデンプンは、ほぼ100%アミロペクチンである。⁶⁾

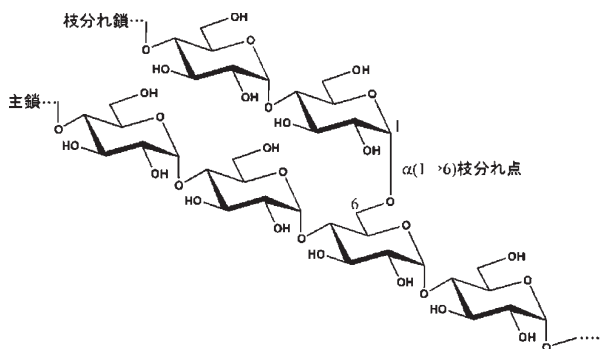


図4：アミロペクチンの化学構造

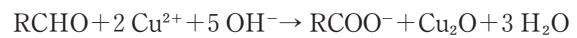
◆糖の検出反応

・ヨウ素デンプン反応

ヨウ素-デンプン反応によりアミロースは深青色に染まり、アミロペクチンは紫色に染まる。この現象は、アミロース、アミロペクチンを構成しているグルコースが6個で一巻するらせん状構造をとることに起因している。ヨウ素が、デンプンのらせん構造の内部に包接されることにより呈色するのである。デンプンをアミラーゼで消化し低分子化すると紫色を呈していた溶液がその色を失うことが教示されている。

・フェーリング反応

フェーリング反応は、フェーリング液にアルデヒドを加えて加熱すると、銅(II)イオンが還元されて赤色の酸化銅(I)が沈殿する反応である。



アルデヒドの検出反応として知られるが、糖に応用した場合、図2で示した構造式の鎖状構造に含まれるアルデヒド基がこの反応を示す。よって糖の還元性の有無を調べる場合に用いられる。高等学校の教科書においては、グルコース、フルクトース、ガラクトースなどの単糖類及びマルトース、ラクトースなどの2糖類の還元性を示す実験などに用いられている。

同じ2糖類でも、スクロースはそれぞれが還元性を示す部分どうして脱水縮合した構造なので還元性を示さないこと(フェーリング反応陰性)をその構造式を示しながら解説している。³⁾

そのスクロースを加水分解し、その溶液の還元性の変化(フェーリング反応陰性→陽性)を見ることにより反応の進行およびグルコース、フルクトースの生成を知ることができる。

教科書に記載されているこれらの検出反応は、ともに試薬の色の変化によって“間接的”にデンプンや糖の存在および構造の変化を検知している。

ここで、糖自体の存在や変化をなんらかの方法を用いて“直接”知ることが出来れば、これらの現象をより深く理解する上で非常に有用な指導法を提案でき、教材としての活用が可能と考えた。

・薄層クロマトグラフィーを用いた糖の検出

薄層クロマトグラフィー(TLC)は特別な装置を必要としない簡易かつ迅速な分離法であり、もっとも広く用いられている。⁷⁾

化合物(糖)はそれぞれ固有の R_f 値を持つことから、TLCを用いて糖の可視化および分離が可能となる。 R_f 値とは、化合物(スポット)の移動距離を溶媒の移動距離で割った値のことである。

例えば、単糖、2糖、3糖が混ざり合った水溶液があるとすると。糖の水溶液は無色であるため見た目では判断できない。また前述の検出反応を用いてもそれぞれを見分けることは不可能である。TLCを用いると非常に簡便かつ明確にそれぞれの糖を認知できる(図5参照)。

糖のそれぞれの極性(この場合ヒドロキシ基の数の多さ)により、極性の最も低い単糖が一番上のスポット、3糖が一番下のスポットになる。この簡単な原理は前もって教示しなければならない。

本手法を導入すれば、デンプンがアミラーゼにより加水分解され低分子化している(主にマルトースが生成している)ことや、スクロースを加水分解した際に



図 5 : 各種糖のTLC分析

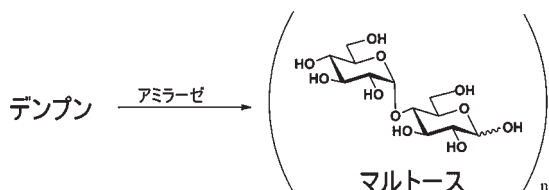
グルコースとフルクトースの生成を TLC 上に検出される化合物のスポットとして、直接的に観察することが出来る。

以下に具体的な実験例とその結果を述べる。

◆糖の分解反応

・デンプンの加水分解反応

デンプンは、アミラーゼで消化すると加水分解されて主に2糖のマルトースになる。



デンプン溶液にアミラーゼを加えると、約 20 分程度でヨウ素デンプン反応を示さなくなる(図 6)。この反応は非常に明確であり、一日して色の変化は理解できる。教科書にはヨウ素デンプン反応とそのモデルとして図 7 が示している場合が多い。

生徒は間接的にデンプンの変化をヨウ素デンプン反応における“色づきの変化”や教科書に記載されている化学反応式から捉えるのみにとどまっている。

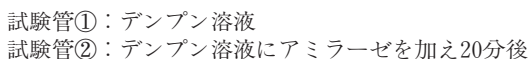


図 6 : デンプンの加水分解とヨウ素デンプン反応



この様に、デンプン自体の化学変化を目に見える形で
 教示されていない現状において、TLC 分析は非常に
 有効な教示手段となり得る。

ヨウ素デンブンプン反応での解説を行ったあと、その時に用いたデンブンプンとアミラーゼを反応させた反応溶液を TLC を用いて分析すればよい。

図8のようにデンプンが低分子化され、マルトースが生成されていることが非常に明確に教示することができる。

デンプンはその高極性(ヒドロキシ基が非常に多く存在する)がゆえに TLC にスポットした原点からほとんど移動しないのに対し、生成したマルトースは TLC の上の方まで移動する。

また標準マルトース溶液をデンプンとアミラーゼを反応させた反応液の横のレーンにスポットすることにより、その移動度(R_f 値)を比較することにより、生成物がマルトースであることを確認できる。

デンプンが分解されてマルトースになるということ
を、TLC 分析を用いることにより、間接的ではなく直
接体験する(見る)ことができる。

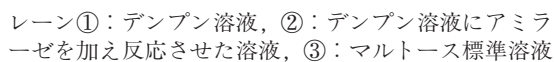


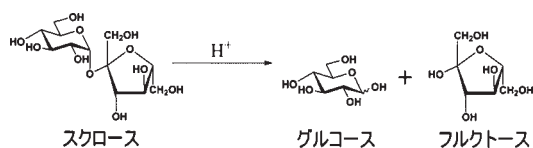
図 8 : デンプンの加水分解反応のTLC分析

・スクロースの酸加水分解反応

スクロースは砂糖、もしくはショ糖とも表記され、我々の生活に深く関わりなじみ深い化合物である。

前述のように還元性を示さないことからフェーリング反応は陰性であるが、酸加水分解により還元性を持

つグルコースとフルクトースが生成して陽性になる解説が示されている。



この場合も TLC 分析を行うと、スクロースが分解されて還元性を持つグルコース、フルクトースが生成していることを明確に理解できる(図9)。

またスクロースが単糖であるグルコースとフルクトースから構成される2糖であるということも教科書に記載された化学構造式上の理解にとどまらず視覚的に確認することが出来る。



レーン①：スクロース溶液，②：グルコース溶液，③：フルクトース溶液，④：スクロースの酸加水分解溶液

図9：スクロースの酸加水分解反応のTLC分析

◆実験の部

一般操作

TLC 展開用の有機溶媒は和光純薬工業株式会社製のものを使用した。TLC は silica gel 60F₂₅₄ (merck, glass plate) を用いた。展開溶媒は、2-プロパノール：酢酸：水=4：4：1(図5, 8)、クロロホルム：メタノール：水=10：5：1(図9)を使用した。検出は発色試薬(10 % H₂SO₄-EtOH)によった。

◆まとめ

小学校から高校の教科書に掲載されている糖について、その指導法および教材の開発について述べた。現行では糖の変化は、検出反応および化学反応式により指示されているのみである。

TLC による糖の検出は糖自体の変化を簡便、直接かつ明確に示すことが出来るものであった。現状ではこのように糖自体の変化を直接的に示すことのできる教材の利用はされていない。

糖の化学変化を教科書に用いられている検出反応と TLC による教材による指導法を合わせて用いることにより、生徒は双方向から糖の化学変化を捉えることが可能となる。このことにより、より効果的かつ深い理解が得られると考えられる。

参考文献

1. 小学校学習指導要領解説 理科編.
2. 中学校学習指導要領解説 理科編.
3. 高等学校学習指導要領解説 理科編.
4. 後藤良造, 猪川三郎, 世良明, 大谷晋一, 単糖類の化学, 1988, 丸善.
5. 山口真範, CARBOHYDRATES: 構造的な魅力, 和歌山大学学芸, 57, 15-18, (2011).
6. 山口真範, CARBOHYDRATES: 多糖の役割, 和歌山大学学芸, 62, 83-85, (2016).
7. 山崎光廣, 宮崎博, 佐藤宗衛, 薄層クロマトグラフィーによる糖質の分離挙動と食品資料絵の応用, 技術報告, 121-127, (1988).